

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年10月9日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/082925 A1

- (51) 国際特許分類: C08C 1/04, B60C 1/00, C08K 3/04, C08L 7/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03830
- (22) 国際出願日: 2003年3月27日 (27.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-91327 2002年3月28日 (28.03.2002) JP
特願2002-95386 2002年3月29日 (29.03.2002) JP
特願2002-98901 2002年4月1日 (01.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋一丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 近藤 肇 (KONDOU, Hajime) [JP/JP]; 〒187-8531 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目25番2号 ブリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, ID, JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NATURAL RUBBER, RUBBER COMPOSITION AND PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: 天然ゴム、ゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57) Abstract: A natural rubber, characterized in that it is prepared by subjecting a natural rubber latex to deprotenization treatment and is so adjusted as to have a total nitrogen content of 0.12 to 0.30 wt %; and a rubber composition and a pneumatic tire using the natural rubber. The above natural rubber exhibits improved processability without detriment to excellent physical properties inherent in natural rubber, and the rubber composition is improved in low heat build-up property, abrasion resistance and the like and thus can be advantageously used in a pneumatic tire as a tire casing element, a tire tread element or the like.

(57) 要約: 本発明は、天然ゴムラテックスを脱蛋白処理して得られ、総窒素含有量が0.12~0.30重量%であるように調整されたことを特徴とする天然ゴム、及びこれを用いたゴム組成物並びに空気入りタイヤである。本発明によると、天然ゴムが本来有する物性を低下させることなく、加工性が改良された天然ゴムを得ることができ、また、そのゴム組成物は低発熱性や耐摩耗性などが向上し、タイヤケース部材、タイヤトレッド部材などとして空気入りタイヤに好適に用いることができる。

WO 03/082925 A1

明細書

天然ゴム、ゴム組成物及び空気入りタイヤ

技術分野

本発明は、天然ゴム、ゴム組成物及び空気入りタイヤに関する。詳しくは天然ゴムが本来有する物性を損なうことなく、その欠点である加工性を大幅に向上させた天然ゴム、その製造方法、及びそのゴム組成物並びに空気入りタイヤに関するものである。

背景技術

一般に、天然ゴムは、機械的特性、低発熱性、耐摩耗性に優れたゴムとして知られているが加工性は合成ゴムと比較すると劣っている。これは、原料となる天然ゴムラテックスの非ゴム成分中に存在する蛋白質に含まれるポリペプチド結合を介してポリマー分子同士の絡み合いが増加し、見かけの分子量が非常に大きくなり、ゴムのムーニー粘度上昇をもたらすためである。

このような天然ゴムの加工性を改良するため、例えば特開平 6-329838 号公報には、総窒素含有量が 0.1 重量%以下となるように高度に脱蛋白した天然ゴムが記載されている。また、最近では、医療用天然ゴム製品など特殊用途として、天然ゴムの脱蛋白技術についての多くの提案がされ、蛋白質などの非ゴム成分を高度に除去した天然ゴムは知られている（特開平 8-143606 号公報，特開平 11-71408 号公報，特開 2000-19801 号公報など）。

しかし、従来のように、ほぼ完全に蛋白質を取り除いたものは、加工性は向上するものの、老化防止作用や加硫促進作用を有する非ゴム成分がほぼ完全に取り去られるために、従来の脱蛋白した天然ゴムを

用いたゴム組成物においては、ゴムの弾性率が低下し、耐老化特性が劣り、低発熱性の点でも悪影響を及ぼすという問題があった。

さらに、ラテックスより蛋白質を遠心分離により除去する際には、蛋白質以外の非ゴム成分も失われるため、ゴム物性が大きく低下するという問題があった。

一方、従来より、空気入りタイヤのトレッドゴムの耐摩耗性を改良する方法として、一般には、カーボンブラックの粒子径が小さく、かつストラクチャーの大きいものを使用することにより、カーボンブラックとポリマー間の相互作用を強め、ゴム補強性を向上させる手法や、カーボンブラックの配合量を多くする手法が知られている。

しかし、微粒径（窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上）のカーボンブラックを含む通常の天然ゴムのゴム組成物は、カーボンブラックの分散が悪く、そのため、粘度が高く加工性は悪く、また、分散性の悪化に伴い、耐摩耗性や低ロス性（低発熱性）等の物性が十分に得られない。

また、低ストラクチャー（DBP吸油量が $100 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以下）のカーボンブラックを含む通常の天然ゴムのゴム組成物は、カーボンブラックの分散が悪く、そのため粘度が高く加工性が悪く、また、分散性の悪化に伴い、耐摩耗性や低ロス性（低発熱性）等の物性が十分に得られない。

さらに、シリカ配合は、一般的に加工性が悪く、天然ゴムを用いた配合は特にシリカの分散、配合物の収縮性等の加工性が悪いため、十分な物性を得ることができないという問題点がある。

いずれにしても、従来の天然ゴムに、カーボンブラックやシリカなどの充填剤を配合したゴム組成物においては、天然ゴムへのこれら充填剤の分散が悪いため、良好な耐摩耗性や低ロス性（低発熱性）等の物性を得ることが困難であった。

発明の開示

このような状況下、本発明の目的は、天然ゴムが本来有する物性を低下させることなく、加工性が改良された天然ゴム及びその製造方法を提供することにある。また、本発明の他の目的は、該天然ゴムを用いたゴム組成物、特にタイヤケース部材、タイヤトレッド部材、並びに空気入りタイヤを提供することにある。

本発明者は、鋭意研究の結果、天然ゴムラテックスの非ゴム成分に含まれる蛋白質を一定の範囲で部分分解して得られる天然ゴムが上記課題を解決するのに有効であることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、

1. 天然ゴムラテックスを脱蛋白処理して得られ、総窒素含有量が 0.12 ~ 0.30 重量% であるように調整されたことを特徴とする天然ゴム、
2. 前記天然ゴムが、脱蛋白処理後の天然ゴムラテックスを、非ゴム成分を遠心分離せずに凝固し、乾燥処理して得られたものである前記 1 記載の天然ゴム、
3. ゴムのムーニー粘度 (ML_{1+4}) 及び応力緩和時間 (T_{80}) が、下記の式 I 及び式 II を満たすことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の天然ゴム。

$$40 \leq ML_{1+4} \leq 100 \quad \dots\dots I$$

$$T_{80} < 0.0035 \exp(ML_{1+4}/8.2) + 20 \quad \dots\dots II$$

[ただし、 ML_{1+4} は 100℃ におけるムーニー粘度測定値、 T_{80} は ML_{1+4} 測定直後にローター回転を停止し、 ML_{1+4} の値が 80% 低減するまでに必要な時間 (秒) である。]

4. 前記 1 ないし 3 のいずれかに記載の天然ゴムと充填剤とを含有することを特徴とするゴム組成物、
5. 前記天然ゴムを含むゴム成分 100 重量部当たり、充填剤として、窒素吸着比表面積が $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、又は DBP 吸油量が 110 ml

／ 100 g 以下であるカーボンブラック 20 ～ 100 重量部を含むことを特徴とする前記 4 記載のゴム組成物、

6. 前記天然ゴムを含むゴム成分 100 重量部当たり、充填剤として、シリカ 20 ～ 80 重量部を含むことを特徴とする前記 4 記載のゴム組成物、

7. 天然ゴムが、全ゴム成分中に 5 重量％以上含まれるものである前記 4 ～ 6 のいずれかに記載のゴム組成物、

8. 天然ゴムラテックスの脱蛋白処理工程において、固形成分中の総窒素含有量が 0.12 ～ 0.30 重量％の範囲であるように部分脱蛋白処理を行なった後、得られた天然ゴムラテックスを、非ゴム成分を分離することなく凝固し、乾燥処理することを特徴とする天然ゴムの製造方法、

9. 前記 1 ないし 3 のいずれかに記載の天然ゴムを含むことを特徴とするタイヤケース部材用ゴム組成物、

10. タイヤケース部材が、タイヤ内部用部材である前記 9 記載のタイヤケース部材用ゴム組成物、

11. 前記 9 又は 10 に記載のゴム組成物を用いたタイヤケース部材、

12. 前記ゴム組成物を、ベルト又はカーカスのコーティングゴムとして用いたものである前記 11 記載のタイヤケース部材、

13. 前記 1 ないし 3 のいずれかに記載の天然ゴムを含むゴム成分と、充填剤とを含有することを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物、

14. 充填剤が、カーボンブラック又はシリカから選ばれた少なくとも一種である前記 13 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物、

15. 前記 7, 13 及び 14 のいずれかに記載のゴム組成物を用いてなるタイヤトレッド、

16. 前記 5 又は 6 記載のゴム組成物をタイヤの構成部材に用いたことを特徴とする空気入りタイヤ、及び

17. 前記11、12又は15記載のタイヤケース部材及び／又はタイヤトレッドを備えてなる空気入りタイヤ、を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明における天然ゴムは、天然ゴムラテックスの脱蛋白処理により、総窒素含有量が0.12～0.30重量%であるように調整して得られたものである。原料となる天然ゴムラテックスは特に限定されず、フィールドラテックスや市販のラテックスなどを用いることができる。

本発明において、天然ゴムラテックスの脱蛋白化は公知の方法で行なうことができる。例えば、酵素を用いた分解処理方法、界面活性剤を用い繰り返し洗浄する方法、酵素と界面活性剤とを併用する方法、ナトリウムメトキシドを用いたエステル交換処理方法、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を用いたケン化法などがある。

ここで、酵素としては、プロテアーゼの他、ペプチターゼ、セルラーゼ、ペクチナーゼ、リパーゼ、エステラーゼ、アミラーゼ等を単独又は組み合わせて用いることができる。これらの酵素の酵素活性は0.1～50APU/gの範囲が適当である。

蛋白分解酵素の添加量は、天然ゴムラテックス中の固形成分100重量部に対して0.005～0.5重量部、好ましくは0.01～0.2重量部の範囲で用いるのが適当である。蛋白分解酵素の添加量が上記範囲を下回ると、蛋白質の分解反応が不十分になるおそれがあるために好ましくない。一方、蛋白分解酵素を上記範囲を超えて添加すると脱蛋白化が進みすぎ目的の加工性と物性のバランスがとれなくなってしまう。

本発明において、蛋白分解処理を行なう際には、蛋白分解酵素と共

に界面活性剤を添加しても良い。界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、両性界面活性剤等を添加することができる。

本発明においては、上記の脱蛋白手法により、ラテックス固形分中の前記総窒素含有量が0.12～0.30重量%になるように調整することが必要とされる。

この窒素は、ポリペプチド結合の窒素に由来するものである。ポリペプチド結合の定量は赤外分光分析により蛋白質のポリペプチド結合による 3280 cm^{-1} の吸光度を測定することにより行なうことができる。ここで、総窒素含有量0.12重量%はポリペプチド結合をほぼ80%分解することを意味している。また、総窒素含有量0.30重量%はポリペプチド結合をほぼ20%分解することを意味している。

本発明において、総窒素含有量が0.12重量%未満であれば、機械的特性（特に引張り特性）や低発熱性の改良効果は得られず、また、耐老化特性が悪化するおそれがある。総窒素含有量が0.12重量%以上の特定の範囲の場合に限り、ゴム組成物の引張り特性や低発熱性の改良効果が得られる。これは、ペプチド結合の分解により、ゴム粘度が適度に低下して、微粒化カーボンブラックなどのゴムへの分散性が向上し、充填剤とゴムとの相互作用が増大するためと考えられる。

一方、0.30重量%を超えると加工性が劣る。このような観点から総窒素含有量は0.12～0.30重量%、特に0.18～0.25重量%が好ましい。また、ポリペプチド分解率としては20～80%、特に30～70%が好ましい。

上記の如く脱蛋白処理された天然ゴムラテックスは、非ゴム成分を分離することなく、凝固することが好ましい。非ゴム成分を分離した場合には、耐老化特性が劣ることがある。

すなわち、本発明における天然ゴムの製造方法は、前記天然ゴムラテックスの脱蛋白処理工程において、固形成分中の総窒素含有量が0.

12～0.30重量%の範囲であるように部分脱蛋白処理を行なった後、得られた天然ゴムラテックスを、非ゴム成分を分離することなく凝固し、乾燥処理して行うことが好ましい。

前記処理ラテックスを凝固して得られたゴム成分は洗浄後、真空乾燥機、エアドライヤー、ドラムドライヤー等の通常の乾燥機を用いて乾燥することにより、本発明における天然ゴムを得ることができる。

また、ゴム加工性の観点からは、入力の変形時間を短くすることが挙げられるが、本発明による上記天然ゴムは、部分的に脱蛋白を行うことにより分岐点が選択的に切断され、応力緩和時間が低減され優れた加工性（収縮性、形状安定性）が得られる。本発明において、天然ゴムの応力緩和時間は、ムーニー粘度測定時の ML_{1+4} 値との関係で規定され、下記の式I及び式IIの双方を満たすことが好ましい。

$$40 \leq ML_{1+4} \leq 100 \quad \dots\dots\dots I$$

$$T_{80} < 0.0035 \exp(ML_{1+4}/8.2) + 20 \quad \dots\dots\dots II$$

〔ただし、 ML_{1+4} は100℃におけるムーニー粘度測定値、 T_{80} は ML_{1+4} 測定直後にローター回転を停止し、 ML_{1+4} の値が80%低減するまでに要する時間（秒）である。〕

さらに、本発明における天然ゴムには、ヒドラジド化合物を含有させることにより、恒粘度効果を向上させることができる。

次に、本発明におけるゴム組成物は、ゴム成分中に、前記特定の天然ゴムを少なくとも5重量%含むことが好ましい。この量が5重量%未満では所望の物性を有するゴム組成物が得られないことがある。この天然ゴムの好ましい含有量は10重量%以上である。

前記特定の天然ゴムと併用されるゴム成分としては、通常の天然ゴム及びジエン系合成ゴムが挙げられ、ジエン系合成ゴムとしては、例えばスチレンーブタジエン共重合体（SBR）、ポリブタジエン（BR）、ポリイソプレン（IR）、ブチルゴム（IIR）、エチレンー

プロピレン共重合体及びこれらの混合物等が挙げられる。

本発明におけるゴム組成物は、前記天然ゴムと充填剤とを含有することが好ましい。充填剤としては特に限定されるものではないが、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、クレー、炭酸カルシウムなど通常ゴム工業に用いられるものが使用できる。

本発明におけるゴム組成物は、カーボンブラック配合の場合、前記天然ゴムを含むゴム成分100重量部に対して、窒素吸着比表面積(N_2AS)が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、又はDBP吸油量(n -ジブチルフタレート吸油量)が $110\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下のカーボンブラック20~100重量部を配合したものが好ましい。さらに好ましいカーボンブラックは、窒素吸着比表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、又はDBP吸油量 $90\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下である。

すなわち、本発明における部分的に脱蛋白を行った天然ゴムを用いた場合には、窒素吸着比表面積が $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粒径のカーボンブラック、或いはDBP吸油量が $100\text{ ml}/100\text{ g}$ 以下の低ストラクチャーのカーボンブラックを配合しても、従来の天然ゴムを用いたときに比べて、カーボンブラックの分散が向上するため、ゴム組成物の耐摩耗性や低ロス性(低発熱性)等の物性を大幅に改良することができる。

ここで、カーボンブラックとしては特に制限はなく、従来ゴムの補強用充填材として慣用されているものの中から任意のものを選択して用いることができる。このカーボンブラックとしては、例えばFEF, SRF, HAF, ISAF, SAF等が挙げられる。耐摩耗性の点からは、HAF, ISAF, SAFが好ましい。

また、本発明におけるゴム組成物は、シリカ配合の場合、ゴム成分100重量部に対して、20~80重量部を配合したものが好ましい。すなわち、前記部分脱蛋白の天然ゴムに、シリカを配合した場合には、従来の天然ゴムを用いたときより、シリカの分散や、配合物の収縮性

が大幅に向上し、耐摩耗性や低発熱性等の物性を著しく改良することができる。

シリカとしては特に限定されないが、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカが好ましい。このような充填剤は、単独でまたは二つ以上のものを混合して用いることもできる。

本発明のゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば加硫剤、加硫促進剤、プロセス油、老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを含有させることができる。

本発明におけるゴム組成物は、特にタイヤ用ゴムとして好適に使用され、例えばトレッドゴム（キャップゴム、ベースゴムを含む）、サイドゴム、プライゴム、ビードフィラーゴムなどあらゆるタイヤ部材に適用することができる。

タイヤ部材としては、特にタイヤケース部材及びタイヤトレッドに好適に用いられる。ここで、タイヤケース部材とは、トレッドゴムを除く全てのゴム部材が含まれるが、特にタイヤ内部部材が好ましく、例えばベルトコーティングゴム、カーカスプライコーティングゴム、プライ間のスキージーゴム、トレッドとベルト間のクッションゴム、ビードフィラーなどが挙げられる。

本発明の天然ゴムにおいては、タンパク質のペプチド結合の適度の分解により、天然ゴム分子の絡み合いが少なくなってゴムは応力緩和をし易くなり、その結果、ゴム組成物は耐亀裂成長性に優れたものになる。また、接着の阻害要因となる蛋白質が除かれるため接着性も向上する。さらに、ゴム粘度は適度に低下する結果、微粒状の充填剤のゴムへの分散性は向上し、機械的特性や低発熱性も向上することとなる。充填剤の分散性が著しく向上することにより、耐摩耗性などが改良される。

このため、本発明におけるゴム組成物を、タイヤケース部材、例えばベルトやカーカスプライゴムのコーティングゴムに適用した場合には、走行後のタイヤにおけるコードセパレーション性、ゴム／コード接着性、ゴムの機械的特性（切断時伸びの保持率など）を著しく向上させることができる。

また、本発明におけるゴム組成物を、タイヤトレッドに適用した場合には、トレッドゴムの耐摩耗性、低発熱性、耐テアー性などを著しく向上させることができる。

本発明における天然ゴム及びそのゴム組成物は、タイヤ以外にも、防振ゴム、ベルト、ホースその他の工業品等の用途にも用いることができる。

実施例

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例において、天然ゴム中の総窒素含有量の測定、ムーニー粘度、応力緩和時間、加硫ゴムの各種物性測定は、下記により行った。

(1) 総窒素含有量の測定

ケルダール法によって総窒素含有量を測定し、全量に対する割合（重量％）として求めた。

(2) 天然ゴムのムーニー粘度及び応力緩和時間

J I S K 6 3 0 0 - 1 9 9 4 に準じ、1 0 0 °C にてムーニー粘度 $[ML_{1+4}/100^{\circ}C]$ を測定した。

また、応力緩和時間 (T_{80}) は、上記 ML_{1+4} 測定直後にローター回転を停止し、 ML_{1+4} の値が 8 0 % 低減するまでに必要な時間（秒）を測定した。

(3) コンパウンド（ゴム組成物）のムーニー粘度

J I S K 6 3 0 0 - 1 9 9 4 に準じ、1 3 0 °C にてムーニー粘度 [M L₁₊₄ / 1 3 0 °C] を測定した。この値は小さいほど加工性に優れている。

(4) 加硫ゴム組成物の物性

(a) 引張り強度

切断時の強力 (T b) を J I S K 6 3 0 1 - 1 9 9 5 に従って測定した。

(b) t a n δ (動的損失)

粘弾性測定装置 (レオメトリックス社製) を使用し、温度 5 0 °C、歪み 5 %、周波数 1 5 H z で t a n δ (5 0 °C) を測定した。t a n δ (5 0 °C) が小さい程、低発熱性である。

(c) 耐熱老化性 (指数)

1 0 0 °C、7 2 時間の条件で熱老化後の引張り強度を、熱老化前の引張り強度で除して、これを百分率で表した。この値は大きいほど耐熱老化性に優れている。

(d) 耐摩耗性 (指数)

ランボーン型摩耗試験機を用い、室温におけるスリップ率 6 0 % での摩耗量を測定し、指数表示した。指数が大きい方が良好である。

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 5

<天然ゴムの製造方法>

製造例 1

(1) 天然ゴムラテックスのペプチド結合分解工程

水 1 3 6 g にアニオン系界面活性剤 [花王 (株) 製「デモール」、界面活性剤濃度は 2 . 5 重量%] 2 4 . 7 m l、プロテアーゼ (ノボザイムズ製「アルカラーゼ 2 . 5 L、タイプ D X」) 0 . 0 6 g を加えて混合し、溶液を調製した。

次に、固形分 20 重量%の天然ゴムラテックス 1000 g をウォーターバス中にて 40℃の恒温とし、攪拌しながら、該溶液を滴下し、5 時間同温度で攪拌を続け、天然ゴムラテックス (A) を得た。

(2) 凝固・乾燥工程

酸凝固して得られたゴム分を、130℃に設定されたドラムドライヤーを 5 回通過させ、その後真空乾燥機にて 40℃で 8 時間乾燥して天然ゴム (a) を製造した。

製造例 2, 3

製造例 1 において、プロテアーゼの代わりに製造例 2 はペプチターゼ (萬邦通商製「デビトラゼ」)、製造例 3 は水酸化ナトリウムを用い、各天然ゴムラテックス (B)、(C) を得た後、酸凝固・乾燥して天然ゴム (b)、(c) を製造した。

製造例 4

製造例 1 においてプロテアーゼの添加量、天然ゴムラテックスとの攪拌時間を第 1 表に示す条件に変え、天然ゴムラテックス (D) を得た後、酸凝固・乾燥して天然ゴム (d) を製造した。

製造例 5

製造例 1 において、プロテアーゼを 0.04 g としたこと以外は同様に天然ゴムラテックス (E) を得た。さらに続いて、ラテックスセパレーター SLP-3000 (斉藤遠心機工業製) を用いて回転数 7500 rpm で遠心分離した後に、凝固・乾燥工程を経て天然ゴム (e) を製造した。

製造例 6

製造例 1 においてプロテアーゼの添加量、天然ゴムラテックスとの攪拌時間を第 1 表に示す条件に変え、天然ゴムラテックス (F) を得た後、酸凝固・乾燥して天然ゴム (f) を製造した。

製造例 7

製造例 1 において、ペプチド結合分解工程を経ずに直接凝固・乾燥して天然ゴム (g) を得た。

上記製造例 1～7 により得られた天然ゴム (a)～(g) について、ゴム中総窒素含有量、ムーニー粘度 (ML_{1+4} , $100^{\circ}C$) 及び応力緩和時間を測定した。結果を第 1 表に示す。

第 1 表-1

試作天然ゴム		a (製造例1)	b (製造例2)	c (製造例3)
脱蛋白条件	酵素 ; 種類	プロテアーゼ	ペプチターゼ	—
	; 量	0.06g	0.06g	—
	アルカリ ; 種類	—	—	NaOH
	; 量	—	—	0.06g
処理時間 (時間)		5h	5h	5h
脱蛋白後の遠心分離処理		なし	なし	なし
ムーニー粘度(ML_{1+4} , $100^{\circ}C$)		65	66	64
応力緩和時間(T_{80} , 秒)		25.5	29.0	24.5
総窒素含有率(%)		0.16	0.19	0.18

第 1 表-2

試作天然ゴム		d (製造例4)	e (製造例5)	f (製造例6)	g (製造例7)
脱蛋白条件	酵素 ; 種類	プロテアーゼ	プロテアーゼ	プロテアーゼ	—
	; 量	0.9g	0.04g	0.03g	—
	アルカリ ; 種類	—	—	—	—
	; 量	—	—	—	—
処理時間 (時間)		8h	5h	2h	—
脱蛋白後の遠心分離処理		なし	有り	なし	なし
ムーニー粘度(ML_{1+4} , $100^{\circ}C$)		52	67	71	73
応力緩和時間(T_{80} , 秒)		16.0	31.0	46.0	62.5
総窒素含有率(%)		0.055	0.17	0.36	0.47

製造例 1～7 で得られた第 1 表に示す各種の試作天然ゴムを用い、第 2 表に示す配合処方により常法により混練りを行ないゴム組成物を調製した。

第2表

配合組成	重量部
天然ゴム	100
カーボンブラックN339 ^{*0}	50
アロマティックオイル	5
ステアリン酸	2
老化防止剤6C ^{*1}	1
亜鉛華	3
加硫促進剤DZ ^{*2}	0.8
硫黄	1

*0 カーボンブラックN339：東海カーボン（株）製「シーストKH」（商標）、N₂SA；92、DBP吸油量；120

*1 老化防止剤6C：N-フェニル-N-1，3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン

*2 加硫促進剤DZ：N，N-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

このゴム組成物のムーニー粘度（ML₁₊₄，130℃）を測定すると共に、145℃、33分間の条件で加硫し、加硫ゴムの物性を測定した。その結果を第3表に示す。

第3表-1

ゴム組成物の評価	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
試作天然ゴム 種類	a	b	c	d
(重量部)	100	100	100	100
IR2200 (重量部)	0	0	0	0
ムーニー粘度(ML1+4, 130℃)	65	66	66	61
引張り強度Tb(MPa)	27.4	27.2	26.7	23.9
tan δ	0.162	0.164	0.163	0.196
耐熱老化性(指数)	52	51	48	43

第3表-2

ゴム組成物の評価	実施例4	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
試作天然ゴム 種類	e	f	g	g(素練り)	g
(重量部)	100	100	100	100	75
IR2200 (重量部)	0	0	0	0	25
ムーニー粘度(ML1+4, 130℃)	66	75	76	69	73
引張り強度Tb(MPa)	26.9	26.4	26.2	26.6	25.3
tan δ	0.161	0.174	0.176	0.171	0.182
耐熱老化性(指数)	37	49	48	47	37

上記において、実施例 1～4 の天然ゴムは、脱蛋白後の総窒素含有量が本発明の範囲である 0.12～0.30 重量%にあるものであり、比較例 1～5 に比べれば、加硫ゴム組成物の引張り強度、低発熱性（ t_a and δ ）のいずれにおいても優れていることがわかる。特に脱蛋白後の遠心分離を行なわなかったゴムを用いた実施例 1～3 においては、加えて耐熱老化性も著しく優れている。

なお、比較例 1 は総窒素含有量が 0.015 重量%の高脱蛋白の天然ゴム（d）を用いたもの、比較例 2 は総窒素含有量が 0.36 重量%の天然ゴム（f）を用いたもの、比較例 3 は脱蛋白処理なしの天然ゴム（g）を用いたもの、比較例 4 は、天然ゴム（g）の素練り度合いを高めてムーニー粘度を低下させたもの、比較例 5 は天然ゴム（g）と合成ポリイソプレン（「IR2200」商標；ジェイエスアール社製）とのブレンドを用いたものであるが、いずれも本発明の効果は得られていない。

実施例 5～7 及び比較例 6～11

製造例 1, 4, 7 で得られた第 4 表に示す各種の試作天然ゴム a, d, g を用い、第 5 表に示す配合処方により常法により混練りを行ないゴム組成物を調製した。

第4表

試作天然ゴム		a (製造例1)	d (製造例4)	g (製造例7)
脱蛋白条件	酵素 ; 種類	プロテアーゼ	プロテアーゼ	-
	; 量	0.06g	0.9g	-
	アルカリ ; 種類	-	-	-
	; 量	-	-	-
処理時間 (時間)		5h	8h	-
脱蛋白後の遠心分離処理		なし	なし	なし
ムーニー粘度(ML1+4, 100°C)		65	52	73
総窒素含有率(%)		0.16	0.055	0.47

第5表

配合組成(重量部)	配合1	配合2	配合3
天然ゴム	100	100	100
カーボンブラックN326 ^{*3}	50		
カーボンブラックN110 ^{*4}		50	
シリカ ^{*5}			55
シランカップリング剤 ^{*6}			5.5
アロマティックオイル	5	5	10
ステアリン酸	2	2	2
老化防止剤6C	1	1	1
亜鉛華	3	3	3
加硫促進剤DZ	0.8	0.8	
加硫促進剤DPG ^{*7}			1
加硫促進剤DM ^{*8}			1
加硫促進剤NS ^{*9}			1
硫黄	1	1	1.5

*3 カーボンブラックN326：東海カーボン（株）製「シースト300」（商標）、N₂SA；75、DBP吸油量；84

*4 カーボンブラックN110：東海カーボン（株）製「シースト9」（商標）、N₂SA；130、DBP吸油量；113

*5 シリカ：日本シリカ工業（株）製「ニブシルAQ」

*6 シランカップリング剤：デグッサ社製「Si69」

*7 加硫促進剤DPG：ジフェニルグアニジン

*8 加硫促進剤DM：ジベンゾチアジルジサルファイド

*9 加硫促進剤NS：N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド

このゴム組成物のムーニー粘度（ML₁₊₄，130℃）を測定すると共に、145℃、33分間の条件で加硫し、加硫ゴムの物性を測定した。その結果を第6表に示す。

第6表-1

ゴム組成物の評価(配合1)	実施例5	比較例6	比較例7
試作天然ゴム 種類	a	d	g
総窒素含有率(%)	0.16	0.055	0.47
コンパウンドムーニー粘度(ML1+4, 130°C)	45	42	61
引張り強度Tb(MPa)	26.7	22.4	24.9
tan δ	0.120	0.168	0.150
耐摩耗性(指数)	112	95	100

第6表-2

ゴム組成物の評価(配合2)	実施例6	比較例8	比較例9
試作天然ゴム 種類	a	d	g
総窒素含有率(%)	0.16	0.055	0.47
コンパウンドムーニー粘度(ML1+4, 130°C)	75	68	95
引張り強度Tb(MPa)	29.1	25.5	27.5
tan δ	0.187	0.259	0.246
耐摩耗性(指数)	116	94	100

第6表-3

ゴム組成物の評価(配合3)	実施例7	比較例10	比較例11
試作天然ゴム 種類	a	d	g
総窒素含有率(%)	0.16	0.055	0.47
コンパウンドムーニー粘度(ML1+4, 130°C)	74	66	91
引張り強度Tb(MPa)	25.5	22.8	23.6
tan δ	0.110	0.139	0.132
耐摩耗性(指数)	113	96	100

上記の結果、本発明における実施例5～7は、それぞれの比較例に比べて、低発熱性、耐摩耗性ともに著しく優れていることが分かる。
実施例8～10及び比較例12, 13

試作天然ゴムをタイヤケース部材に用いてタイヤを製造し、タイヤ性能試験を行った。

<タイヤ性能試験>

タイヤサイズが185/70R14の試験用タイヤについて、下記によりタイヤの耐久性を評価した。

上記サイズのタイヤを各20本作成し、実地で8万km走行させた後、タイヤを回収し、この走行後タイヤについて評価した。なお、各評価は、タイヤ20本の平均値として求めた。

(a) 耐ベルトエンドセパレーション性

前記回収したタイヤの周上2カ所からベルト層を含むカットサンプルを作成し、ベルト端の亀裂長さ（セリアル側及び反セリアル側）を測定した。評価結果は、比較例2の値を100とした指数で示した。数値が大きい程、耐ベルトエンドセパレーション性が優れていることを示す。

(b) ゴム／スチールコード接着性（走行後）

前記回収したタイヤからベルト層を含むサンプルを取り出し、ベルト層中のスチールコードを剥離試験によって50mm/minの速度で引張り、露出したスチールコード表面に付着したゴムの付着状態を目視にて評価し、下記の基準に従って判定した。

ランクA：ゴムの付着率 80%以上100%まで

ランクB：ゴムの付着率 60%以上80%まで

(c) ゴム破断伸び保持率

走行前タイヤ及び前記回収したタイヤからJIS K 6251に従ってベルトコーティングゴムから0.5mmの厚さにサンプルを切り出して、ダンベル状の試験片を作成した。これをJIS K 6301に準拠した引張試験に供し、下式により切断時の伸び保持率を計算した。数値が大きい程、熱老化性に対する耐久性が優れていることを示す。

破断時の伸び保持率(%) = [(走行後のベルトコーティングゴムの切断時の伸び) / (走行前のベルトコーティングゴムの切断時の伸び)]
× 100

<天然ゴムの製造方法>

製造例8

(1) 天然ゴムラテックスのペプチド結合分解工程

水136gにアニオン系界面活性剤〔花王(株)製「デモール」、界面活性剤濃度は2.5重量%〕24.7ml、プロテアーゼ（ノボザイ

ムズ製「アルカラーゼ 2.5 L、タイプ D X」) 0.06 g を加えて混合し、溶液を調製した。

次に、固形分 20 重量%の天然ゴムラテックス 1000 g をウォーターバス中にて 40℃の恒温とし、攪拌しながら、該溶液を滴下し、5 時間同温度で攪拌を続け、天然ゴムラテックス (H) を得た。

(2) 凝固・乾燥工程

酸凝固して得られたゴム分を、130℃に設定されたドラムドライヤーを 5 回通過させ、その後真空乾燥機にて 40℃で 8 時間乾燥して天然ゴム (h) を製造した。

製造例 9

製造例 8 において、プロテアーゼの代わりにペプチターゼ (萬邦通商製「デビトラーゼ」) を用い、天然ゴムラテックス (I) を得た後、酸凝固・乾燥して天然ゴム (i) を製造した。

製造例 10

製造例 8 において、プロテアーゼの添加量、天然ゴムラテックスとの攪拌時間を第 7 表に示す条件に変え、天然ゴムラテックス (J) を得た後、酸凝固・乾燥して天然ゴム (j) を製造した。

製造例 11

製造例 8 と同様にして、天然ゴムラテックスのペプチド結合分解工程で得た天然ゴムラテックス (H') を得た。さらに続いて、ラテックスセパレーター SLP-3000 (斉藤遠心機工業) を用いて、回転数 7500 rpm で遠心分離した後に、凝固・乾燥工程を経て天然ゴム (k) を製造した。

製造例 12

製造例 8 において、ペプチド結合分解工程を経ずに直接凝固・乾燥して天然ゴム (L) を得た。

上記製造例 8 ~ 12 の各凝固直前ラテックスについて固形成分中の総窒素含有量、及び得られた天然ゴム (h) ~ (L) のムーニー粘度

(ML₁₊₄, 100℃) を測定した。結果を第7表に示す。

第7表

製造例による天然ゴム	h	i	j	k	L
	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12
脱蛋白酵素 ; 種類	プロテアーゼ	ペプチターゼ	プロテアーゼ	プロテアーゼ	—
; 量	0.06g	0.06g	0.9g	0.04g	—
脱蛋白処理時間 (時間)	5h	5h	8h	5h	—
脱蛋白後の遠心分離処理	なし	なし	なし	有り	なし
ムーニー粘度(ML ₁₊₄ , 100℃)	65	66	52	67	73
総窒素含有率(%)	0.16	0.19	0.055	0.17	0.47

製造例8～12で得られた第7表に示す各種類の天然ゴムh～Lを用い、第8表に示す配合処方により常法により混練りを行ないゴム組成物を調製した。

第8表

配合組成	重量部
天然ゴム	100
カーボンブラック *10	60
老化防止剤6C	1
マノボンドC	1
亜鉛華	5
加硫促進剤DZ	1
硫黄	6

*10 カーボンブラック：東海カーボン(株)製、「シースト3」(商標)、
N₂SA；79、DBP吸油量；102

上記の各ゴム組成物を、スチールコードカーカスプライのコーティングゴムに用いて、タイヤサイズ185/70R14のタイヤを試作し、前記方法によりタイヤ性能試験を行ない、走行後タイヤについて、耐ベルトエンドセパレーション性、ゴム/スチールコード接着性及びゴム破断伸び保持率を評価した。その結果を第9表に示す。

第9表

タイヤケース部材の評価	実施例8	実施例9	比較例12	実施例10	比較例13
製造例による天然ゴム	h	i	j	k	L
耐ベルトセパレーション性(指数)	116	114	102	109	100
走行後ゴム/スチールコード接着性	A	A	B	B	B
ゴム切断時の伸び保持率(%)	65	63	53	45	59

上記において、本発明における実施例 8 ～ 10 のタイヤは、脱蛋白後の総窒素含有量が本発明の範囲である 0.12 ～ 0.30 重量%にあるものであり、比較例 12, 13 に比べれば、走行後タイヤの耐ベルトエンドセパレーション性が優れていることがわかる。特に脱蛋白後の遠心分離を行なわなかったゴムを用いた実施例 8, 9 のタイヤにおいては、さらにゴム／スチールコード接着性及びゴム破断伸び保持率についても著しく優れている。

なお、比較例 12 のタイヤに用いた上記ゴムは、総窒素含有量が 0.055 重量%の高脱蛋白の天然ゴム (j) であり、比較例 13 のゴムは脱蛋白処理なしの天然ゴム (L) を用いたものであるが、いずれも本発明の効果は得られていない。

実施例 11 ～ 13 及び比較例 14, 15

試作天然ゴムをタイヤトレッドに用いてタイヤを製造し、タイヤ性能試験を行った。

＜タイヤの性能試験＞

トレッドに各種ゴムを用いて、タイヤサイズ 11R22.5 の重荷重用タイヤを試作し、下記により、耐摩耗性、低発熱性及び耐テアー性を評価した。

(d) 耐摩耗性

実車にて一般道路を 50000 km 走行後、トレッド部分の残溝により摩耗 1 mm 当たりの走行距離を算出し、比較例 2 のタイヤの値を 100 として指数表示した。指数が大きいほど耐摩耗性が良好である。

(e) 低発熱性

上記作成したタイヤを使用してドラムにて 80 km/h で走行させて、転がり抵抗を測定し、比較例 2 のタイヤの値を 100 として指数表示した。指数が大きい程、低発熱性に優れる。

(f) 耐テアー性

上記作成し耐摩耗性テストを行ったタイヤで、ブロック溝底に発生

した亀裂を目視し、下記評価基準で評価した。

◎：目視で亀裂は認められなかった。

○：微小な亀裂は認められたが、亀裂の進展は認められなかった。

×：亀裂が進展し、亀裂同士が連結しているのが認められた。

前記製造例 8 ～ 12 で得られた第 7 表に示す試作天然ゴム h ～ L を用い、第 10 表に示す配合処方により常法により混練りを行ないゴム組成物を調製した。

第10表

配合組成	重量部
天然ゴム	100
カーボンブラックISAF*11	60
老化防止剤6C	1
ステアリン酸	2
亜鉛華	4
加硫促進剤CZ	1
硫黄	1.5

*11 カーボンブラック I S A F : N₂ S A ; 1 1 5、D B P 吸油量 ;

1 1 4

上記により得られた各ゴム組成物を、トレッドゴムに用いて、11 R 2 2. 5 のタイヤを試作し、前記方法によりタイヤ性能試験を行ない、耐摩耗性、低発熱性及び耐テアー性を評価した。その結果を第 11 表に示す。

第11表

タイヤトレッドの評価	実施例11	実施例12	比較例14	実施例13	比較例15
製造例による天然ゴム	h	i	j	k	L
耐摩耗性 (指数)	108	107	95	105	100
低発熱性 (指数)	109	107	96	106	100
耐テアー性	◎	◎	○	○	○

上記において、本発明における実施例 11 ～ 13 のタイヤは、脱蛋白後の総窒素含有量が本発明の範囲である 0. 12 ～ 0. 30 重量%にあるものであり、比較例 14, 15 に比べれば、耐摩耗性及び低発熱性は共に著しく優れていることがわかる。特に脱蛋白後の遠心分離

を行なわなかったゴムを用いた実施例 1 1, 1 2 のタイヤにおいては、さらに耐テアー性も著しく優れている。

なお、比較例 1 4 のタイヤに用いたゴムは、総窒素含有量が 0. 0 5 5 重量%の高脱蛋白の天然ゴム (j) であり、比較例 1 5 のゴムは脱蛋白処理なしの天然ゴム (L) を用いたものであるが、いずれの場合も本発明の効果は得られていない。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、天然ゴムが本来有する物性を低下させることなく、加工性が改良された天然ゴムを得ることができる。また、そのゴム組成物は低発熱性や耐摩耗性などが向上し、各種のゴム工業製品に適用可能であるが、特にタイヤケース部材、タイヤトレッド部材などとして空気入りタイヤに好適に用いられる。

請求の範囲

1. 天然ゴムラテックスを脱蛋白処理して得られ、総窒素含有量が 0.12～0.30 重量%であるように調整されたことを特徴とする天然ゴム。

2. 前記天然ゴムが、脱蛋白処理後の天然ゴムラテックスを、非ゴム成分を遠心分離せずに凝固し、乾燥処理して得られたものである請求項 1 記載の天然ゴム。

3. ゴムのムーニー粘度 (ML_{1+4}) 及び応力緩和時間 (T_{80}) が、下記の式 I 及び式 II を満たすことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の天然ゴム。

$$40 \leq ML_{1+4} \leq 100 \quad \dots\dots\dots I$$

$$T_{80} < 0.0035 \exp(ML_{1+4}/8.2) + 20 \quad \dots\dots\dots II$$

[ただし、 ML_{1+4} は 100℃におけるムーニー粘度測定値、 T_{80} は ML_{1+4} 測定直後にローター回転を停止し、 ML_{1+4} の値が 80% 低減するまでに要する時間 (秒) である。]

4. 請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の天然ゴムと充填剤とを含有することを特徴とするゴム組成物。

5. 前記天然ゴムを含むゴム成分 100 重量部当たり、充填剤として、窒素吸着比表面積が $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、又は DBP 吸油量が $110 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以下であるカーボンブラック 20～100 重量部を含むことを特徴とする請求項 4 記載のゴム組成物。

6. 前記天然ゴムを含むゴム成分 100 重量部当たり、充填剤として、シリカ 20～80 重量部を含むことを特徴とする請求項 4 記載のゴム組成物。

7. 天然ゴムが、全ゴム成分中に 5 重量%以上含まれるものである請求項 4 ないし 6 のいずれかに記載のゴム組成物。

8. 天然ゴムラテックスの脱蛋白処理工程において、固形成分中の総窒素含有量が 0.12～0.30 重量%の範囲であるように部分脱蛋白処理を行なった後、得られた天然ゴムラテックスを、非ゴム成分を分離することなく凝固し、乾燥処理することを特徴とする天然ゴムの製造方法。

9. 請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の天然ゴムを含むことを特徴とするタイヤケース部材用ゴム組成物。

10. タイヤケース部材が、タイヤ内部部材である請求項 9 記載のタイヤケース部材用ゴム組成物。

11. 請求項 9 又は 10 に記載のゴム組成物を用いてなるタイヤケース部材。

12. 前記ゴム組成物を、ベルト又はカーカスのコーティングゴムとして用いたものである請求項 11 記載のタイヤケース部材。

13. 請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の天然ゴムを含むゴム成分と、充填剤とを含有することを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成

物。

14. 充填剤が、カーボンブラック又はシリカから選ばれた少なくとも一種である請求項13記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

15. 請求項7, 13及び14のいずれかに記載のゴム組成物を用いてなるタイヤトレッド。

16. 請求項5記載のゴム組成物をタイヤの構成部材に用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

17. 請求項6記載のゴム組成物をタイヤの構成部材に用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

18. 請求項11又は12記載のタイヤケース部材を備えてなる空気入りタイヤ。

19. 請求項15記載のタイヤトレッドを備えてなる空気入りタイヤ。